

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

✓ Select All

✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format

Display Selected

Free

1. ☐ 5/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010428293

WPI Acc No: 1995-329613/199543

XRAM Acc No: C95-146175

Compsn. for dyeing keratin fibres, esp. human hair, giving strong colour - contains hydroxy-alkyl- or -alkoxy- para-phenylene diamine as oxidn. dye precursor, and substantive cationic or amphoteric polymer

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREAL )

Inventor: AUDOUSSET M; COTTERET J

Number of Countries: 008 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 673641	A1	19950927	EP 95400224	A	19950202	199543	B
FR 2717383	A1	19950922	FR 943272	A	19940321	199543	
CA 2145024	A	19950922	CA 2145024	A	19950320	199603	
JP 7316029	A	19951205	JP 9561394	A	19950320	199606	
EP 673641	B1	19961009	EP 95400224	A	19950202	199645	
DE 69500058	E	19961114	DE 600058	A	19950202	199651	
			EP 95400224	A	19950202		
JP 2582233	B2	19970219	JP 9561394	A	19950320	199712	
ES 2095780	T3	19970216	EP 95400224	A	19950202	199714	
US 5735908	A	19980407	US 95406418	A	19950320	199821	
			US 96686508	A	19960726		
CA 2145024	C	20011030	CA 2145024	A	19950320	200203	
US 6554870	B1	20030429	US 95406418	A	19950320	200331	
			US 96686508	A	19960726		
			US 97997096	A	19971223		
			US 99235741	A	19990120		
			US 2000604330	A	20000627		

Priority Applications (No Type Date): FR 943272 A 19940321

Cited Patents: EP 7537; EP 400330; EP 7537

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 673641 A1 F 12 A61K-007/13

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT

FR 2717383 A1 18 A61K-007/13

CA 2145024 A F A61K-007/13

JP 7316029 A 9 A61K-007/13

EP 673641 B1 F 13 A61K-007/13

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT

DE 69500058 E A61K-007/13

Based on patent EP 673641

JP 2582233 B2 9 A61K-007/13

Previous Publ. patent JP 7316029

ES 2095780 T3 A61K-007/13

Based on patent EP 673641

US 5735908 A 8 A61K-007/13

Cont of application US 95406418

CA 2145024 C F A61K-007/13

Cont of application US 95406418

US 6554870 B1 A61K-007/13

Div ex application US 96686508

Cont of application US 97997096

Cont of application US 99235741

Div ex patent US 5735908

Abstract (Basic): EP 673641 A

A compsn. for dyeing keratin fibres, esp. human hair, contains, in a suitable medium, (a) a precursor for an oxidn. dye, a p-phenylene

diamine of formula (I), or an addn. salt of (I) with an acid, (b) a substantive cationic or amphoteric polymer, and opt. (c) couplers. m = 0 or 1; n = 1-4.

USE - Use of the compsn., or of a multi-compartment appts. or kit, for dyeing keratin fibres, e.g. human hair, is claimed.

ADVANTAGE - Stronger dyeings, resistant to the atmos. and to treatments such as washing and permanent waving, and uniform from the roots to the ends of the hair, are obtd.

Dwg. 0/0

Title Terms: COMPOSITION; DYE; KERATIN; FIBRE; HUMAN; HAIR; STRONG; COLOUR;  
CONTAIN; HYDROXY; ALKYL; ALKOXY; PARA; PHENYLENE; DI; AMINE; OXIDATION;  
DYE; PRECURSOR; SUBSTANTIVE; CATION; AMPHOTERIC; POLYMER

Derwent Class: D21; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

✓ Select All

✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Free

© 2003 The Dialog Corporation

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316029

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

P I

技術表示箇所

A 6 1 K 7/13

(B) 20300850075



審査請求 有 請求項の数21 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-61394

(22) 出願日 平成7年(1995)3月20日

(31) 優先権主張番号 94 03272

(32) 優先日 1994年3月21日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ、リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 ジャン・コトレ

フランス・78460・ヴェルニューイ・シュール

ル・セヌ・アレ・デ・ムニエ・15

(72) 発明者 マリー・バスカル・オウドゥゼ

フランス・92600・アスニエール・アレ

ルイ・ジュヴェ・1

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ケラチン繊維を染色する酸化染料組成物および該組成物の使用方法

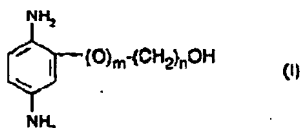
(57) 【要約】

有することを特徴とする。

【目的】 髪をより強力かつ一様に染色することができ、大気中の作因および様々な化粧品処置に対して強い耐性を示す酸化染料組成物を提供する。

【構成】 染色に適した媒質中に、少なくとも一種の酸化染料前駆物質と必要に応じて一種以上のカップラーとを含有する形式のケラチン繊維用の酸化染料組成物であって、(i) 酸化染料前駆物質として、以下の式 (I)

【化1】



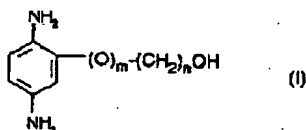
(上式において、mはゼロまたは1の整数、nは1~4の整数である) の化合物および式 (I) の上記化合物群と酸との付加塩からなる群から選択された少なくとも一種のパラフェニレンジアミンと、(ii) 少なくとも一種の陽イオン性または両性の繊維親和性ポリマーとを含有する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適した媒質中に、少なくとも一種の酸化染料前駆物質を含有する形式の、髪等のケラチン繊維を染色する酸化染料組成物において、(i) 酸化染料前駆物質として、以下の式 (I)

【化1】

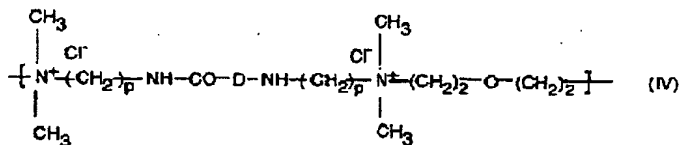


(上式において、mはゼロまたは1の整数、nは1~4の整数である) の化合物および式 (I) の上記化合物群と酸との付加塩からなる群から選択された少なくとも一種のpara-フェニレンジアミンと、(ii) 少なくとも一種の陽イオン性または両性の繊維親和性ポリマーとを含有することを特徴とする組成物。

【請求項2】 式 (I) のpara-フェニレンジアミンが、2-(β-ヒドロキシエチル)-para-フェニレンジアミンとその酸との付加塩、および2-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-para-フェニレンジアミンとその酸との付加塩とからなる群から選択されることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】 陽イオン性の繊維親和性ポリマーが、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマーであることを特徴とする請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 陽イオン性繊維親和性ポリマーが、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリルアミドとの共重合体であることを特徴とする請求項1または2記載の組成物。



【上式において、pは1~6の整数を示し、Dは何も示さないかあるいは-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CO-基(rは4または7の数である)を示す] に相当する繰り返し単位からなる第四級ポリアンモニウムポリマーであり、かつ該ポリマーの分子量が10000未満であることを特徴とする請求項1または2記載の組成物。

【請求項8】 前記陽イオン性繊維親和性ポリマーの分子量が、5000以下であることを特徴とする請求項7記載の組成物。

【請求項9】 両性繊維親和性ポリマーが、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリル酸との共重合体であることを特徴とする請求項1または2記載の組成物。

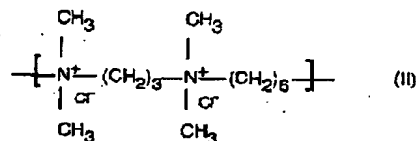
(2)

特開平7-316029

2

【請求項5】 陽イオン性繊維親和性ポリマーが、以下の式 (II)

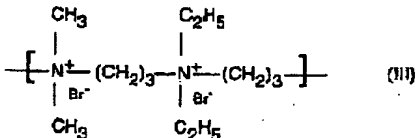
【化2】



10 に相当する繰り返し単位からなる第四級ポリアンモニウムポリマーであり、かつ該ポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーで決定された9500~9900の間の分子量を有することを特徴とする請求項1または2記載の組成物。

【請求項6】 陽イオン性繊維親和性ポリマーが、以下の式 (III)

【化3】



20 に相当する繰り返し単位からなる第四級ポリアンモニウムポリマーであり、かつ該ポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーで決定された1200の分子量を有することを特徴とする請求項1または2記載の組成物。

【請求項7】 陽イオン性繊維親和性ポリマーが、以下の式 (IV)

【化4】

40 【請求項10】 式 (I) のpara-フェニレンジアミンと酸との付加塩が、塩酸塩、硫酸塩、臭化水素酸塩および酒石酸塩からなる群から選択されることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】 式 (I) のpara-フェニレンジアミンもしくはこの塩類が、組成物の全重量に対して0.05~10重量%の濃度で存在することを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】 式 (I) のpara-フェニレンジアミンもしくはこの塩類が、組成物の全重量に対して0.1~5重量%の濃度で存在することを特徴とする請求項11記載の組成物。

50 【請求項13】 陽イオン性または両性の繊維親和性ポリ

3

リマーが、髪に適用される組成物の全重量に対して0.02～10重量%の濃度で存在することを特徴とする請求項1ないし12のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項14】 一種以上のカップラーをさらに含有することを特徴とする請求項1ないし13のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】 直接染料および/または式(1)に相当するもの以外の付加的な酸化染料前駆物質をさらに含有することを特徴とする請求項1ないし14のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項16】 酸化剤をさらに含有すると共に、pHが3～11の間とされ、使用準備の整った状態とされた請求項1ないし15のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項17】 髪等のケラチン繊維を染色する方法において、請求項1ないし15のいずれか1項に記載の染料組成物(A1)を前記繊維に適用し、使用時にのみ前記組成物(A1)に添加する酸化剤、あるいは同時または続けて別の方法で適用される組成物(B1)中に存在する酸化剤を用いて、アルカリ性、中性または酸性の媒体中で発色させることを特徴とする染色方法。

【請求項18】 髪等のケラチン繊維を染色する方法において、陽イオン性または両性の繊維親和性ポリマーの存在下もしくは非存在下で、染色に適した媒体中に少なくとも一種の式(1)のパラ-フェニレンジアミンと一種以上の任意のカップラーとを含有する染料組成物(A2)を前記繊維に適用し、使用時にのみ組成物(A2)と混合されるか、別の方法で同時または続けて適用される、酸化剤と少なくとも一種の陽イオン性または両性の繊維親和性ポリマーとを含有する酸化組成物(B2)を用いたアルカリ性、中性もしくは酸性の媒体中で発色させることからなることを特徴とする染色方法。

【請求項19】 髪等のケラチン繊維を染色するための、複数の区分に分けられた染色用具もしくはキットであって、少なくとも二つの区分を有し、その区分の一つが、請求項1ないし15のいずれか1項に記載の組成物(A1)を含有し、他の区分の一つが、染色に適した媒質中に酸化剤を含有する組成物(B1)を有することを特徴とする染色用具もしくはキット。

【請求項20】 髪等のケラチン繊維を染色するための、複数の区分に分けられた染色用具もしくはキットであって、少なくとも二つの区分を有し、その区分の一つが、請求項18に記載の組成物(A2)を含有し、他の区分の一つが、請求項18に記載の組成物(B2)を含有することを特徴とする染色用具もしくはキット。

【請求項21】 髪等のヒトケラチン繊維を染色するために用いることを特徴とする、請求項1ないし16のいずれか1項に記載の組成物、もしくは請求項19または20に記載の染色用具もしくはキットの使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(3)

特開平7-316029

4

【産業上の利用分野】 本発明は、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維の酸化染色のための組成物に関するもので、該組成物は、ベンゼン環の2位が置換された少なくとも一種の特定のパラ-フェニレンジアミンと、少なくとも一種の陽イオン性または両性の繊維親和性ポリマー(substantive polymer)とを含有するものである。また、本発明は、前記組成物を上記の美容処置に用いることにも関する。

【0002】

10 【従来の技術】 一般に“酸化塩基類(oxidation bases)”として知られる酸化染料前駆物質(特にオルト-またはパラ-フェニレンジアミン類、オルト-またはパラ-アミノフェノール類)と、前記酸化塩基の縮合の産物で得られる“基礎の”発色を修正され輝きに富んだものとする発色修正剤としても知られるカップラー(特にメタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類およびメタ-ジフェノール類)とを含有する染料組成物を用いて、ケラチン繊維、特にヒトの髪等のケラチン繊維を染めることが知られている。

20 【0003】 酸化染料前駆物質として、1-ヒドロキシアルキル-2, 5-ジアミノベンゼン型または1-ヒドロキシアルコキシ-2, 5-ジアミノベンゼン型のパラ-フェニレンジアミン類を含有する染料組成物で髪を染めることが特に知られており、これらの前駆物質は、必要に応じて一種以上の通常のカップラーと組み合わせられる。このような組成物は、例えば国際特許出願WO 80/00214および欧州特許第0400330号に記載されている。

【0004】

30 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、より好ましいものとするには、この多かれ少なかれ敏感になった髪に見られる色の範囲ができるだけ狭いものとなって髪が一律に染色されるようにするために、染色時に、染料が染色される髪の種類や度合いの敏感性に対して選択性が低い必要がある(すなわち感度がより低い必要がある)ものと出願人には思われた。さらに、これらの組成物が、一方で効力が増加し、他方で大気中の作因(光、悪天候)、汗、および髪が受ける様々な美容処置(洗浄、パーマントウェービング等)に対して同時に働く耐性がさらに増加した染料を生じることができることが重要であると思われた。

【0005】

40 【課題を解決するための手段】 この点に関し、鋭意研究した結果、出願人は、陽イオン性または両性の繊維親和性ポリマーと組み合わせた場合に、いまだ知られていた染料と比較して著しく改良された選択性を示す、1-ヒドロキシアルキル-2, 5-ジアミノベンゼン型または1-ヒドロキシアルコキシ-2, 5-ジアミノベンゼン型の化合物を主成分とする酸化染料を得ることができることをまさに発見した。

50

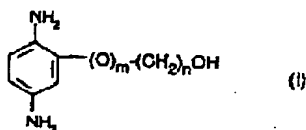
5

【0006】また、出願人は、これらの新規な組成物を  
用いて得られた染料が、大気中の作因および様々な上記  
美容処置に対してかなりの耐性を同時に有する上に、よ  
り強力であることを発見した。

【0007】これらの発見が、本発明の基幹を成す。

【0008】本発明は、染色に適した媒質中に、少なく  
とも一種の酸化染料前駆物質（酸化塩基）と、必要に応  
じて一種以上のカップラーとを含有する種の、ケラチン  
繊維、特に髪のようなヒトのケラチン繊維用の酸化染料  
組成物において、(i) 酸化染料前駆物質として、以下  
の式 (I)

【化5】



（式中、mはゼロまたは1の整数、nは1、4を含む1  
～4の整数である）の化合物および式 (I) の上記化合  
物群と酸との付加塩からなる群から選択された少なく  
とも一種のパラ-フェニレンジアミンと、(ii) 少なく  
とも一種の陽イオン性または両性の繊維親和性ポリマーを  
含有することを特徴とするものである。

【0009】本発明では、上記式 (I) の酸化染料前駆  
物質を、一種以上のカップラーと組み合わせて用いるこ  
とが好ましい。

【0010】本発明で得られた新規の染料は、髪の根元  
から先端までの着色を強力かつ迅速かつ一様に達成す  
ることを可能にする。

【0011】本発明の他の主題は、少なくとも一種の上  
記式 (I) のパラ-フェニレンジアミン、少なくとも一種  
の陽イオン性または両性の繊維親和性ポリマー、一種以  
上の任意のカップラーおよび少なくとも一種の酸化剤を  
含有する、ケラチン繊維を染色するための使用準備の整  
った組成物に関する。

【0012】また、本発明は、ケラチン繊維、特に髪  
のようなヒトのケラチン繊維の染色方法に関し、染色に適  
した媒体中に、酸化染料前駆物質として上記式 (I) の  
少なくとも一種のパラ-フェニレンジアミンと、一種以  
上の任意のカップラーとを含有する、少なくとも一種の  
組成物 (A1) を、少なくとも一種の陽イオン性または  
両性の繊維親和性ポリマーと組み合わせて、前記繊維に  
適用し、使用時にのみ組成物 (A1) と混合する酸化  
剤、あるいは別の方法で同時または続けて適用する組成  
物 (B1) 中に存在する酸化剤を用いてアルカリ性、中  
性もしくは酸性のpHで発色させる方法を提供するもの  
である。

【0013】本発明は、この方法を変更した方法にも関  
するもので、繊維親和性ポリマーの存在下もしくは非存

(4)

特開平7-316029

6

在下で、染色に適した媒体中に少なくとも一種の上式

(I) のパラ-フェニレンジアミンと、一種以上の任意の  
カップラーとを含有する少なくとも一種の組成物 (A  
2) を前記繊維に適用し、使用時にのみ組成物 (A 2)  
と混合されるか、別の方法で同時または続けて適用され  
る、酸化剤と少なくとも一種の陽イオン性または両性の  
繊維親和性ポリマーとを含有する酸化組成物 (B 2) を  
用いてアルカリ性、中性もしくは酸性のpHで発色させ  
る方法を提供するものである。

10 【0014】本発明のさらなる主題は、複数の区分に分  
けられた染色用具もしくは“キット”であって、第一の  
区分は、酸化染料前駆物質として少なくとも一種の上式  
(I) のパラ-フェニレンジアミンと、一種以上の任意の  
カップラーと、少なくとも一種の陽イオン性または両性  
の繊維親和性ポリマーとを含有し、第二の区分は酸化剤  
を含有する用具もしくはキットにある。

【0015】他の変形では、本発明のさらなる主題は、  
複数の区分に分けられた染色用具もしくは“キット”で  
あって、第一の区分は、酸化染料前駆物質として少なく  
とも一種の上式 (I) のパラ-フェニレンジアミンと、一  
種以上の任意のカップラーとを有し、陽イオン性または  
両性の繊維親和性ポリマーは存在してもしなくてもよ  
く、第二の区分は酸化剤および少なくとも一種の陽イ  
オン性または両性の繊維親和性ポリマーを含有する。

【0016】本発明の他の特徴、態様、目的および優位  
点を、以下の記述および実施例により明白にする。

【0017】本発明で使用される式 (I) のパラ-フェ  
ニレンジアミン酸塩類は、好ましくは塩酸塩、硫酸塩、臭  
化水素酸塩および酒石酸塩から選択される。

30 【0018】本発明で使用される式 (I) の酸化染料前  
駆物質は、2-(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニ  
レンジアミンおよび2-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-  
パラ-フェニレンジアミンを用いることが好ましい。

【0019】上記前駆物質あるいはその塩の濃度は、髪  
に適用する染料組成物の全重量に対して0.05～10  
重量%の間であることが好ましく、0.1～5重量%で  
あると特に好ましい。

40 【0020】本発明に使用される陽イオン性または両性  
のポリマーの繊維に対する親和性（すなわち髪に付着す  
る能力）は、Richard J.Crawford, Journal of the Soc  
iety of Cosmetic Chemists, 1980, 31 -5- p.273～p.27  
8 (Red 80 酸性染料で調べられている) に記載の試  
験を慣例的に用いて決定される。

【0021】これらの陽イオン性または両性繊維親和性  
ポリマーは、以前に記された文献、特に欧州特許公開第  
0557203号、4ページ19行目から12ページ1  
4行目に記載されたものから選択される。

【0022】他の第四級のセルロースエーテル誘導体、  
例えば欧州特許公開第0189935号に記載されたも  
の、そして特にUnion Carbide社から“Quatris

50

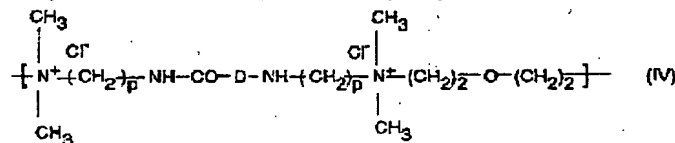
7

oft LM 200”の商品名で市販されているポリマーも挙げることができ、これらのポリマーは、CTFA辞書(5th edition,1993)にラウリルジメチルアンモニウム基で置換されたエポキシドと反応したヒドロキシエチルセルロースの第四級アンモニウム類として定義され、かつ“ポリクォータニウム 24(Polyquaternium 24)”の名称で掲載されている。

【0023】CTFA辞書(5th edition,1993)中に、“ポリクォータニウム 37(Polyquaternium 37)”、“ポリクォータニウム 32(Polyquaternium 32)”および“ポリクォータニウム 35(Polyquaternium 35)”として示された製品も言及することができ、“ポリクォータニウム 37(Polyquaternium 37)”に関して言えば、架橋ポリ(メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム=クロリド)に対応しており、鉱油中に50%分散させて、Allied Colloids社からSalcare SC95の名称で市販され、“ポリクォータニウム 32(Polyquaternium 32)”に関して言えば、アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム=クロリド(重量比20/80)との架橋共重合体に対応しており、鉱油中に50%分散させて、Allied Colloids社からSalcare SC92の名称で市販され、“ポリクォータニウム 35(Polyquaternium 35)”に関して言えば、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムとメタクリロイルオキシエチルジメチルアセチルアンモニウムとの共重合体のメトスルファート(methosulphate)に対応しており、Rohn GmbH社からPlex 7525Lの名称で市販されている。

【0024】本発明で使用される陽イオン性または両性の繊維親和性ポリマーでは、特に以下に示すものを使用することが好ましい。

— ジメチルジアルキルアンモニウム=クロリドホモポリマー(Merck社から“Merquat 100”の名称で市販)。



[式中、pは1～6の整数を示し、Dは何も示さないか、-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CO-基(rは4または7の数を示す)である]

前記ポリマーの分子量は10000未満で、好ましくは5000以下とされ、Miranol社から“Mirapol A15”、“Mirapol AD1”、“Mirapol AZ1”および“Mirapol 175”の商品名で市販されているもの。

— ジアルキルジメチルアンモニウム=クロリドおよびアクリル酸(80/20)の共重合体で、Calgon社からMarquat 280の商品名で市販されているもの。

【0025】陽イオン性または両性繊維親和性ポリマー

(5)

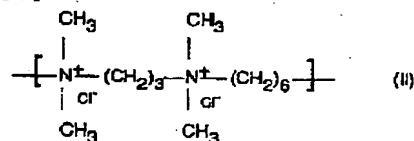
特開平7-316029

8

— ジメチルジアルキルアンモニウム=クロリドとアクリルアミドとの共重合体(Merck社から“Merquat 550”および“Merquat S”の名称で市販)。

— 仏国特許第2270846号に記載され調製される第四級ポリアンモニウムポリマーであって、以下の式(II)に相当する繰り返し単位からなり、

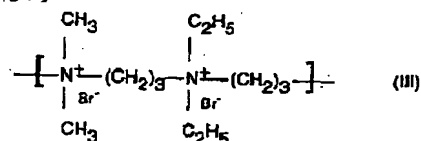
【化6】



ゲル浸透クロマトグラフィーで決定された分子量が、9500～9900の間であるもの。

— 仏国特許第2270846号に記載され調製される第四級ポリアンモニウムポリマーであって、以下の式(III)に相当する繰り返し単位からなり、

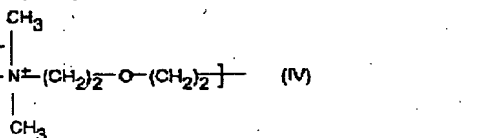
【化7】



ゲル浸透クロマトグラフィーで決定された分子量が、ほぼ1200であるもの。

— 米国特許第4157388号、第4390689号、第4702906号および第4719282号に記載され調製される第四級ポリアンモニウムポリマーであって、以下の式(IV)に相当する繰り返し単位からなり、

【化8】



の濃度は、髪に適用する染料組成物の全重量に対して0.02～10重量%、好ましくは0.05～5重量%とされる。

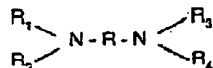
【0026】酸化剤は、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属プロモート類、および過臭素酸塩類や過硫酸塩類のような過塩(persalts)が好ましい。特に過酸化水素が好ましい。

【0027】上記のような染料の組み合わせを有する組成物(A)は、pHが3～11の間とされ、ケラチン繊維の染色に通常用いられる塩基性化剤、例えばアンモニア水溶液や、アルカリ金属カーボネート類や、モノ-

9

ジ-、トリエタノールアミン類とこれらの誘導体のようなアルカノールアミン類や、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム、あるいは以下の式の化合物

【化9】



(式中、Rは水酸基またはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>のアルキル基で任意に置換されたプロピレン残基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、同時にまたは互いに独立して、水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基またはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基を示す)等を用いて、もしくは、例えば塩酸、酒石酸、クエン酸およびリン酸のような無機酸または有機酸のような標準的な酸性化剤を用いて望ましい値に調整することができる。

【0028】上記のような酸性化剤を含有する組成物(B)のpHは、これを組成物(A)と混合した後に、ヒトケラチン繊維に適用される組成物のpHが好ましくは3~11の間となるようなものである。この値は、上述したような当業者によく知られた酸性化剤または任意に塩基性化剤を用いて、所望の値に調節される。

【0029】酸性組成物(B)は、好ましくは過酸化水素水溶液からなる。

【0030】本発明の染色方法の望ましい実施態様では、上記染料組成物(A)と酸性溶液とを、発色に十分な分量で使用時に混合する。得られた混合物を、ヒトケラチン繊維に適用して、5~40分間、好ましくは15~30分間放置し、その後この繊維をすすぎ、シャンプーで洗い、再度すすいで乾燥させる。

【0031】上述したように、本発明の望ましい染料組成物は、上述した酸性染料前駆物質の他に、一種以上のカップラーも含有する。

【0032】これらのカップラーのうち、特に言及されるものは、5-アミノ-2-メチルフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール(sesamol)、α-ナフトール、6-ヒドロキシインドールおよび4-ヒドロキシインドールである。他の通常のカップラーを使用することもできる。

【0033】上記酸性染料前駆物質と任意に組み合わされたカップラーに加えて、前記染料組成物は、特に色調を修正し、または輝きに富ませるために、直接染料はもちろん他の酸性染料前駆物質も含有することができる。これらの重量濃度は、髪に適用される染料組成物の全重

(6)

特開平7-316029

10

量に対して、0.0005~10%、好ましくは0.001~5%とされる。

【0034】本発明で使用される付加的な酸性染料前駆物質は、4-アミノフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トリレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-パラ-フェニレンジアミン、1-N-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼンおよび1-(β-メトキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼンが好ましい。

【0035】直接染料は、ニトロ染料、アゾ染料またはアントラキノン染料から選択される。

【0036】また染料組成物は、さらに酸化防止剤を含有することができる。これらは特に、硫酸ナトリウム、デオグリコール酸、チオ乳酸、亜硫酸水素ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノンおよびホモゲンテジン酸から選択され、一般的には組成物の全重量に対して0.05~1.5重量%の間の割合で存在する。

【0037】好ましい実施例では、本発明にかかる染料組成物がさらに、従来よりよく知られた界面活性剤を組成物の全重量に対して0.5~5.5重量%、好ましくは2~5.0重量%の割合で含有するか、有機溶媒を組成物の全重量に対して1~4.0重量%、特に5~3.0重量%含有するか、あるいは髪の酸化染色において従来から知られている他の化粧品に許容されるアジュバントを含有する。

【0038】髪に適用される組成物は、例えば液体状、クリーム状、ゲル状、あるいはケラチン繊維、特にヒトの髪を染色するに適した他の形態のような様々な形態で提供される。特に、推進剤の存在下でエアゾール缶中に、加圧して収納して、泡を形成することもできる。

【0039】

【実施例】本発明を説明する具体的な実施例を示す。

【0040】以下の実施例では、染色選択基準(dyeing selectivity criterion)を、以下のNickersonの式

$$I = 0.4 C \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C$$

【上式において、パラメーターH、VおよびCは、色を定義するマンセル(Munsell)表示(ASTM Standard D 1535-88)のパラメーターを示す(Hは濃淡または色相(Hue)、Vは強度または明度(Value)、Cは純粋さまたは色票(Chromaticity)、そしてCは色の差異を評価することが望まれるものと比較して髪等の束の純粋さまたは彩度を指すものである)で算出したカラーバリエーションインデックス I (colour variation index I)を用いて評価した。

【0041】実施例1

本発明に係る以下の染料組成物を調整した。



(7)

特開平7-316029

11	12
- 2- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン=ジヒドロクロリド	0.675 g
- 5-N- ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-2-メチルフェノール	0.501 g
- Henkel社からButanol Gの名称で市販されているオクチルドデカノール	8.0 g
- オレイン酸	20.0 g
- Henkel社からSipon LM35の名称で市販されているモノエタノールアミン=ラ ウリル=エーテル=スルファート	3.0 g
- エチルアルコール	10.0 g
- ベンジルアルコール	10.0 g
- Seppic社からSimulsol GSの名称で市販されており、33molのエチレンオキ シドを含有するセチルステアリルアルコール	2.4 g
- エチレンジアミンテトラ酢酸	0.2 g
- 式 (II) の第四級ポリアンモニウムポリマーの活性物質(A.M.)を60%含有 する水溶液	2.2 g 活性物質
- モノエタノールアミン	7.5 g
- Henkel社からComperlan Fの名称で市販される リノール酸ジエタノールアミド	8.0 g
- 活性物質を35%含有する水溶液の メタ重亜硫酸ナトリウム	0.46 g 活性物質
- 香料、防腐剤	適量
- 20%のNH <sub>3</sub> を含有するアンモニア水	10.2 g
- ヒドロキノン	0.15 g
- 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン	0.2 g
- 脱イオン水	全体を100gとする量

【0042】使用時に、この組成物と重さにして同じ量  
のpH3の過酸化水素水溶液（6重量%）20容量(vol  
ume)とを混合した。

【0043】pH9.8の混合物が得られた。

【0044】得られた組成物についての染色の効力およ  
び選択性の基準は、以下の方法で評価し比較した。

【0045】効力の評価

上記混合物を適度に脱色されたクリ色の髪に30分間適  
用した。すすいで、シャンプーで洗って、すすいで乾燥  
させた後に、髪は、Minolta CM 2002測色計でマンセル  
値を指定した場合に以下の値、すなわち1.5 R 2.  
9/3.1に相当する色相に染まった。

【0046】比較として、第四級ポリアンモニウムポリ  
マーを含まない上記と同様の混合物（組成物の残りの部  
分は同一である）を、前記と同じ適度に脱色されたクリ  
色の髪に同一条件で適用した。得られた色相は以下の  
値、すなわち3.1 R 3.3/3.2に相当した。

【0047】染色されていない適度に脱色されたクリ色  
の髪（最初の状態）は、以下の値、すなわち1.7 Y  
6.2/4.6に相当する色相を有するものであった。

【0048】Nickersonの式にこれらの値を入れて、染  
色された髪および染色していない髪との間で以下のカラ  
ーバリエーションインデックスを得た。すなわち、

本発明に係る組成物を用いて染色された髪ではI=6

比較の組成物、すなわち第四級ポリアンモニウムポリマ  
ーを含有しないものを用いて染色された髪ではI=5  
5.82であって、これにより本発明に係る組成物では  
より顕著な染色効力が示された。

【0049】選択性の評価

上記のようにして調製された本発明に係る混合物を、同  
一の処置条件で、しかし今度は90%の白髪を含むグレ  
ーの髪に適用することにより、9.2 RP 3.9/  
2.5のマンセル色相を得た。これに対し、第四級ポリ  
アンモニウムポリマーを含有しない同様の混合物を適用  
した場合には、10 RP 4.0/2.5のマンセル色  
相が得られた。

【0050】上記のようにして調製された本発明に係る  
混合物を、同一の処置条件で、しかし今度は強烈に脱色  
された髪に再度適用することにより、9.2 RP 3.  
3/3.3のマンセル色相を得たのに対し、第四級ポリ  
アンモニウムポリマーを含有しない同様の混合物を適用  
した場合には、9.8 RP 3.3/3.3のマンセル  
色相が得られた。

【0051】90%の白髪と強く脱色された髪との間の  
Nickersonの式によって表された色の差異は、本発明に  
係る組成物（すなわち第四級ポリアンモニウムポリマー  
を含有する組成物）から調製された混合物の場合には

(8)

特開平7-316029

13

3. 0であったのに対し、同様の組成物(すなわちポリマーを含有しない組成物)の場合には、この色の差異が5. 9であった。

【0052】この結果は、本発明に係る組成物を用いた染色の後に、付け根に90%の白髪を含有する強く脱色

- 2-( $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ)- $\alpha$ -パラ-フェニレンジアミン=ジヒドロクロリド 0. 480 g
- 5-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アミノ-2-メチルフェノール 0. 33 g
- Henkel社からEutanol Gの名称で市販されているオクチルドデカノール 8. 0 g
- オレイン酸 20. 0 g
- Henkel社からSipon LM35の名称で市販されているモノエタノールアミン=ラウリル=エーテル=スルファート 3. 0 g
- エチルアルコール 10. 0 g
- ベンジルアルコール 10. 0 g
- Seppic社からSimulsol GSの名称で市販されており、33molのエチレンオキシドを含有するセチルステアリルアルコール 2. 4 g
- エチレンジアミンテトラ酢酸 0. 2 g
- 5. 2%活性物質の濃度の水溶液でMirapol A15の名称でMiranol社から市販されている第四級ボリアンモニウムポリマー 2. 08 g 活性物質
- モノエタノールアミン 7. 5 g
- Henkel社からComperlan Fの名称で市販されるリノール酸ジエタノールアミド 8. 0 g
- 活性物質を35%含有する水溶液のメタ重亜硫酸ナトリウム 0. 46 g 活性物質
- 香料、防腐剤 適量
- 20%のNH<sub>3</sub>を含有するアンモニア水 10. 2 g
- ヒドロキノン 0. 15 g
- 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン 0. 2 g
- 脱イオン水 全体を100gとする量

【0054】使用時に、この組成物と重さにして同じ量のpH3の過酸化水素水溶液(6重量%) 20容量(volume)とを混合した。

【0055】pH9. 8の混合物が得られた。

【0056】次いで、この混合物を様々な程度に敏感にされている髪に30分間適用した。すすいで、シャンプー

された髪が、従来の組成物(すなわち繊維親和性ポリマーを含有しないもの)を用いた場合よりはるかに一様に着色したことを示した。

【0053】実施例2

以下の本発明に係る染料組成物を調製した。

一で洗って、すすいで乾燥させた後に、髪は、強力な色調でかつ選択性のほとんどない状態、すなわち良好に一様に染色された。

【0057】実施例3

以下の本発明に係る染料組成物を調製した。

- 2-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)- $\alpha$ -パラ-フェニレンジアミン=ジヒドロクロリド 0. 450 g
- 5-アミノ-2-メチルフェノール 0. 250 g
- Henkel社からEutanol Gの名称で市販されているオクチルドデカノール 8. 0 g
- オレイン酸 20. 0 g
- Henkel社からSipon LM35の名称で市販されているモノエタノールアミン=ラウリル=エーテル=スルファート 3. 0 g
- エチルアルコール 10. 0 g
- ベンジルアルコール 10. 0 g
- Seppic社からSimulsol GSの名称で市販されており、33molのエチレンオキシドを含有するセチルステアリルアルコール 2. 4 g
- エチレンジアミンテトラ酢酸 0. 2 g

(9)

特開平7-316029

15

16

— 40%活性物質の濃度の水溶液でMerck社からMerquat 100の名称で市販されているジメチルジアリルアンモニウムクロリドホモポリマー

2.0 g 活性物質

— モノエタノールアミン

7.5 g

— Henkel社からComperlan Fの名称で市販される

リノール酸ジエタノールアミド

8.0 g

— 活性物質を3.5%含有する水溶液の

メタ重亜硫酸ナトリウム

0.46 g 活性物質

— 香料、防腐剤

適量

— 20%のNH<sub>3</sub>を含有するアンモニア水

10.2 g

— ヒドロキノン

0.15 g

— 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン

0.2 g

— 脱イオン水

全体を100gとする量

【0058】使用時に、この組成物と重さにして同じ量のpH3の過酸化水素水溶液(6重量%)20容量(volume)とを混合した。

洗って、すすいで乾燥させた後に、髪は、強力な色素でかつ選択性のほとんどない状態、すなわち良好に一樣に染色された。

【0059】pH9.8の混合物が得られた。

【0061】実施例4

【0060】次いで、この混合物を様々な程度に敏感にされた髪に30分間適用した。すすいで、シャンプーで

以下の本発明に係る染料組成物を調製した。

— 2-(β-ヒドロキシエチル)-バラ-フェニレンジアミン=ジヒドロクロリド

0.337 g

— 2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン=ジヒドロクロリド

0.361 g

— セチルステアリルアルコール

10.0 g

— 30molのエチレンオキシドを含有するオキシエチレン化したオレオセチルアルコール

5.0 g

— 26%の活性物質を含有する溶液で、ナトリウム=マグネシウム=ラウリル=エーテル=スルファート

2.6 g 活性物質

— 35%活性物質を含有する水溶液でMerck社からMerquat 280の名称で市販されている、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリル酸との共重合体(80/20)

1.75 g 活性物質

— 活性物質を3.5%含有する水溶液の

メタ重亜硫酸ナトリウム

0.46 g 活性物質

— 香料、防腐剤

適量

— 40%の活性物質を含有するジエチレントリアミンペンタ酢酸

0.8 g 活性物質

— 20%のNH<sub>3</sub>を含有するアンモニア水

10.2 g

— ヒドロキノン

0.15 g

— 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン

0.2 g

— 脱イオン水

全体を100gとする量

【0062】使用時に、この組成物と重さにして同じ量のpH3の過酸化水素水溶液(6重量%)20容量(volume)とを混合した。

されている髪に30分間適用した。すすいで、シャンプーで洗って、すすいで乾燥させた後に、髪は、強力な色素でかつ選択性のほとんどない状態、すなわち良好に一樣に染色された。

【0063】pH9.8の混合物が得られた。

【0064】次いで、この混合物を様々な程度に敏感に